

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 44 589.3

Anmeldetag: 16. September 2002

Anmelder/Inhaber: H.C. Starck GmbH, Goslar/DE

Bezeichnung: Überladeschutz nichtwässriger wiederaufladbarer Lithium-Batterien durch cyano-substituierte Thiophene als Elektrolytadditive

IPC: H 01 M 10/40

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 2. Juli 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, appearing to read "J. Jerofsky".

Jerofsky

Überladeschutz nichtwässriger wiederaufladbarer Lithium-Batterien durch cyano-substituierte Thiophene als Elektrolytadditive

5 Die Erfindung betrifft die Verwendung spezieller Elektrolytadditive zum Schutz nichtwässriger, wiederaufladbarer Lithium-Batterien vor Überladung sowie Lithium-Batterien enthaltend diese Additive.

Die Nachfrage nach wiederaufladbaren Batterien mit immer höherer Energiedichte mündete in der Entwicklung von wiederaufladbaren Lithium-Batterien. Die Verwendung von Lithium ist mit hoher Energiedichte, hoher Batteriespannung und guter Lagerfähigkeit, aber auch mit Sicherheitsproblemen verbunden. Insbesondere die Batteriesysteme mit Lithium-Metall oder Lithium-Legierungen als Anodenmaterial sind aufgrund von Sicherheitsproblemen auf Primärbatterien und kleine Batteriegrößen beschränkt.

Ein besonderer Typ der Lithium-Batterie, der sog. Lithium-Ionen- oder "Schaukelstuhl"-Typ, (eng. "rocking chair") ist seit 1993 kommerziell erhältlich, und stellt, da sie auf Lithium-Metall oder Lithium-Legierungen als Anode verzichten kann, die bevorzugte wiederaufladbare Energiequelle für viele elektronische Anwendungen im Verbraucherbereich dar. Lithium-Ionen-Batterien verwenden zwei verschiedene Einlagerungsverbindungen für das aktive Anoden- bzw. Kathodenmaterial. 3.6 V Lithium-Ionen-Batterien, basierend auf  $\text{LiCoO}_2$  und prä-graphitischem Kohlenstoff als Elektrodenmaterialien, sind kommerziell verfügbar. Eine große Zahl anderer Lithium-Übergangsmetallocide eignet sich als Kathodenmaterial, z.B.  $\text{LiNiO}_2$  und  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Ebenso ist eine Vielzahl von kohlenstoffhaltigen Verbindungen als Anodenmaterial geeignet, darunter Koks und reiner Graphit. Die zuvor genannten Produkte verwenden nichtwässrige Elektrolyte, die aus Leitsalzen, wie  $\text{LiBF}_4$  oder  $\text{LiPF}_6$ , und Lösungsmittelgemischen, z.B. aus Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Diethylcarbonat und Ethyl-Methylcarbonat, bestehen.

Die Bezeichnung „Anodenmaterial“ und „Kathodenmaterial“ bezieht sich im vorangehenden Abschnitt sowie im Folgenden auf die elektrochemische Funktionalität des elektrochemisch aktiven Materials beim Entladen der Batterie. (An der Anode findet definitionsgemäß eine Oxidation, an der Kathode eine Reduktion statt)

5

Lithium-Batterien sind empfindlich gegenüber missbräuchlicher Benutzung, speziell gegen Überladung, wobei die maximal zulässige Zellspannung während des Wiederaufladens überschritten wird. Während der Überladung einer wiederaufladbaren Lithium-Batterie wird aus dem aktiven Kathodenmaterial mehr Lithium extrahiert und dementsprechend mehr Lithium in das Anodenmaterial eingebracht als während eines Ladevorgangs, der nur bis zur maximal zulässigen Zellspannung ausgeführt wird. Durch die Überladung können beide Elektroden thermisch weniger stabil werden. Die Anode wird weniger stabil durch das Einlagern oder die Abscheidung von reaktivem Lithium-Metall. Die Kathode wird mit zunehmender Extraktion von Lithium anfällig für eine Zersetzung unter Sauerstoffverlust. Die Überladung resultiert auch in einer Erhitzung der Batterie, da ein Großteil der zugeführten elektrischen Energie dissipiert anstatt gespeichert wird. Die Verringerung der thermischen Stabilität der Aktivmaterialien während der Überladung in Zusammenwirkung mit der Erhitzung der Batterie durch Dissipation der zugeführten elektrischen Energie kann zu einem thermischen Durchgehen der Batterie und Feuer führen.

15

20

25

Batterieladegeräte sind normalerweise elektronisch so ausgerüstet, dass eine Überladung der Batterie verhindert wird. Dennoch haben sich viele Batteriehersteller entschlossen, für den Fall des Versagens oder Manipulierens des Ladegerätes weitere, in jeder individuellen Batterie vorhandene Sicherheitseinrichtungen einzuführen, um den Schutz gegen Überladung zu verbessern. Hierzu gibt es derzeit verschiedene Ansätze.

30

Beispielsweise beschreibt die US-A 4 943 497 eine interne Trennvorrichtung, die die Stromzufuhr unterbricht, sobald der Druck im Inneren der Batterie einen bestimmten

Wert überschreitet. Verschiedene gaserzeugende Agenzien können eingesetzt werden um im Falle der Überladung ab einer bestimmten Spannung genügend Gas zu erzeugen um die Trennvorrichtung auszulösen.

- 5 Ein anderer Ansatz besteht darin, in die Batterie eine Vorrichtung einzubringen, die den Ladestrom oder die Ladespannung während des Überladens begrenzt. Beispielsweise kann ein Widerstand mit positivem Temperaturkoeffizienten (Kaltleiter, PTC) verwendet werden, dessen Widerstand bei einem Temperaturanstieg in der Batterie stark ansteigt und somit den Ladestrom begrenzt (US-A 5 783 326).

10

Nachteilig ist an den vorgenannten Ansätzen, dass die Batterien Zusatzkomponenten benötigen, welche die Batterien technisch komplizieren und somit verteuern. Deshalb wurde nach Möglichkeiten gesucht, den Ladestrom der Batterien ohne zusätzliche Komponenten im technischen Aufbau zu begrenzen.

15

JP-A 2000 077 061 beschreibt dazu eine Anoden-Doppelschicht aus einer leitfähigen Schicht und einer Schicht enthaltend einen Leitzusatz, einen Binder und eine Substanz, die sich bei Überladung zersetzt, so dass der elektrische Kontakt zur Anode unterbrochen wird und der interne Widerstand der Batterie ansteigt.

20

In EP-A 1 035 612 werden Verbindungen auf Salzbasis als Additive zur Verbesserung der Eigenschaften elektrochemischer Zellen eingesetzt, wobei die Zugabe ausgewählter Additive im Fall des Überladens bewirkt, dass sich ein Film auf der Kathode bildet, der nach Ansprechen des Diskonekts kontrolliert mit der Kathode reagiert und somit durch interne Selbstentladung das "Überpotential" abbaut.

30

Des Weiteren wurde vorgeschlagen, bestimmte redoxaktive Additive in wiederaufladbaren Lithium-Batterien zu verwenden, um die Batterie gegen Überladung zu schützen. Die Additive müssen dazu in der Lage sein, ab einer bestimmten Spannung eine reversible Oxidations-/Reduktionsreaktion einzugehen, das heißt, die oxidierte und die reduzierte Spezies des Additivs müssen chemisch stabil sein. Als

geeignete Additive werden einige Benzolderivate vorgeschlagen. (EP-A 0 746 050, JP-A 07 302 614)

Die WO 01/03226 beschreibt organische Verbindungen mit einer HOMO-Energie zwischen -8,5 und -11,0 eV sowie einer LUMO-Energie zwischen -0,135 und 3,5 eV als geeignet um hervorragende Sicherheit und lang anhaltende Zuverlässigkeit von nichtwässrigen Sekundärzellen zu bewirken.

Eine andere Möglichkeit, den Ladestrom in den Batterien selbst zu begrenzen, besteht darin, dem Elektrolyten einer wiederaufladbaren Lithium Batterie eine kleine Menge eines geeigneten polymerisierbaren monomeren Additivs zuzusetzen, um sie vor Überladung zu schützen. Das Additiv polymerisiert bei Spannungen oberhalb der maximalen zulässigen Zellspannung der Batterie, d.h. während Überladung, wobei ein blockierender Polymerfilm gebildet wird, der den internen Widerstand der Batterie erhöht. Wie bei einem Kaltleiter (PTC) kann der Ladestrom ausreichend begrenzt werden um die Batterie vor weiterer Überladung zu schützen. In EP-A 0 759 641 wird als bevorzugtes Additiv Biphenyl genannt, welches zufriedenstellenden Überladeschutz bei einer Testtemperatur von 21°C bis 4,2 V maximal zulässiger Zellspannung gewährleistet, ohne die Zyklus-Lebensdauer zu verschlechtern.

US-A 6 033 797 beschreibt die Verwendung ähnlicher polymerisierbarer Monomer-additive, bevorzugt wiederum Biphenyl, als gaserzeugende Agenzien um im Falle einer Überladung eine interne elektrische Trennvorrichtung in bestimmten Lithium-Ionen-Batterien auszulösen.

Die EP-A 0 878 861 beschreibt ebenfalls den Einsatz von polymerisierbaren Additiven, um überladene Batterien "automatisch" in einen sicheren Ladezustand zu entladen. Dabei bildet das entstehende leitfähige Polymer zunächst einen Ionen blockierenden Film und erhöht somit den internen Widerstand der Batterie. Wenn jedoch genügend Polymer entstanden ist um die Lücke zwischen Anode und Kathode zu überbrücken, kann das elektrisch leitfähige Polymer einen milden internen

Kurzschluss herbeiführen, der eine langsame und sichere Selbstentladung bewirkt.  
Neben Biphenyl waren hier auch Furan und 3-Chlor-Thiophen bevorzugte Additive.

Weitere Ansätze unter Einsatz polymerisierbarer Elektrolytadditive zum Schutz vor  
5 Überladungen finden sich in der Literatur. Beispielsweise wird die Verwendung von  
polymerisierbaren Elektrolytadditiven beschrieben, die beim Überladen genügend  
Wärme erzeugen um den Separator zu schmelzen bevor die Batterie einen  
gefährlichen Ladezustand erreicht (vgl. EP-A 746 050). In JP-A 11 097 059 und JP-  
A 09 232 001 wird bevorzugt mit 2-Methyl-1,3-butadien, Styrol oder Brombenzol  
10 sowie aromatischer Verbindungen wie Naphthalin, Anthracen und Phenanthren  
Schutz der Batterie durch Polymerisation beim Überladen angestrebt.

Nachteilig am Einsatz von Biphenylderivaten als polymerisierbare Additive ist, dass  
sie einerseits nicht für Batterien mit für den bestimmungsgemäßen Gebrauch  
15 maximalen zulässigen Zellspannung von mehr als 4,2 V und andererseits nicht für  
bereits leicht erhöhte Temperaturen geeignet sind. US-A 6 704 777 offenbart  
diesbezüglich als polymerisierbare Additive, die für höhere Spannungen und/oder  
erhöhte Temperaturen geeignet sind, Phenyl-R-Phenyl-Verbindungen, worin R ein  
aliphatischer Kohlenwasserstoff oder eine fluor-substituierte Biphenyl-Verbindung  
20 ist, sowie 3-Thienyl-Acetonitril.

Jedoch besitzen die bisher verwendeten Additive durchweg den Nachteil, dass sie  
ihre irreversible Wirkung bereits bei einer Spannung entfalten, die nur wenig über  
der zulässigen, d.h. für den bestimmungsgemäßen Gebrauch maximal zulässigen  
25 Zellspannung, von 4,2 V liegt, so dass die Batterie schon bei geringer Überladung  
völlig unbrauchbar wird.

Des Weiteren ist bei vielen der bisher verwendeten Additive nachteilig, dass während  
des ersten Ladezyklus eine hohe irreversible Kapazität auftritt.

Es bestand daher Bedarf an Elektrolytadditiven in wiederaufladbaren Lithium-Batterien, welche auch für den Gebrauch bei höheren Temperaturen geeignet sind, während des ersten Ladezyklus eine niedrige irreversible Kapazität aufweisen und ihre irreversible Wirkung erst bei höheren Spannungen entfalten, insbesondere erst bei solchen, die in größerem Abstand oberhalb der für den bestimmungsgemäßen Gebrauch maximal zulässigen Zellspannung liegen, wobei diese Wirkung jedoch rechtzeitig vor einem thermischen Durchgehen der Batterie einsetzt.

5

Die Aufgabe bestand somit darin, Elektrolytadditive bereitzustellen bzw. aufzufinden, die diesen Anforderungen genügen und Lithium-Batterien bereitzustellen, welche diese Elektrolyt additive enthalten.

10

Überraschend wurde nun gefunden, dass mit mindestens einer Cyanogruppe substituierte Thiophene an einem überladenen Kathodenmaterial einer Lithium-Batterie ab einer Spannung oberhalb der für den bestimmungsgemäßen Gebrauch maximal zulässigen Zellspannung reagieren und einen weiteren Anstieg der Spannung deutlich abbremsen, so dass ein irreversibler Überladeschutz bewirkt wird.

15

20

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher eine wiederaufladbare Lithium-Batterie mit einer für den bestimmungsgemäßen Gebrauch maximal zulässigen Zellspannung enthaltend

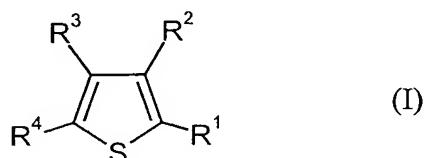
- eine Anode im Wesentlichen bestehend aus einem Material, welches in der Lage ist Lithium-Ionen einzubauen und wieder abzugeben,
- eine Kathode im Wesentlichen bestehend aus einem Material, welches in der Lage ist Lithium-Ionen abzugeben und wieder einzubauen
- einen Separator

25

30

- einen nichtwässrigen Elektrolyten im Wesentlichen enthaltend ein oder mehrere Lösungsmittel sowie ein oder mehrere Leitsalze gegebenenfalls eingebettet in eine polymere Gelmatrix,

5 dadurch gekennzeichnet, dass der nichtwässrige Elektrolyt zusätzlich ein Thiophen der allgemeinen Formel (I) enthält,



10 wobei

$\text{R}^1$  bis  $\text{R}^4$  unabhängig voneinander für H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Halogenalkoxy, Halogen oder Pseudohalogen, bevorzugt unabhängig voneinander für H, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Fluoralkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Fluoralkoxy, F, Cl oder CN, besonders bevorzugt unabhängig voneinander für H stehen, mit der Maßgabe, dass wenigstens einer der Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> für CN steht.

20 Im Rahmen der Erfindung steht C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl für lineare oder verzweigte Alkylreste, von denen beispielhaft Methyl, Ethyl, n- oder iso-Propyl, n-, tert- oder sek-Butyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1-Ethylpropyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl oder n-Hexyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl steht beispielsweise darüber hinaus für n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl oder n-Octadecyl. C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Fluoralkyl steht im Rahmen der Erfindung beispielsweise für die vorangehend für C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl beschriebenen Reste, in einfach oder mehrfach fluorierter bis hin zu perfluorierter Form, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Halogenalkyl darüber hinaus für die ebenfalls vorangehend für C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl beschriebenen Reste, welche einfach oder

mehrfach durch F, Cl, Br oder I substituiert sind, wobei auch unterschiedliche Halogensubstituenten in einem Rest auftreten können. C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Fluoralkoxy sowie C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Halogenalkoxy stehen beispielsweise für Alkoxygruppen die sich von den vorangehend aufgeführten entsprechenden Alkyl-  
5 bzw. Halogen-/Fluoralkylgruppen dadurch ableiten, dass diese über eine Oxygruppierung an das Thiophen gebunden sind. Unter Halogen ist im Rahmen der Erfindung F, Cl, Br oder I zu verstehen und Pseudohalogen steht beispielsweise für CN (Cyano), SCN oder OCN. Die vorangehende Aufzählung dient der beispielhaften Erläuterung der Erfindung und ist nicht als abschließend zu betrachten.

10

Bevorzugt Gegenstand der Erfindung ist eine wiederaufladbare Lithium-Batterie, dadurch gekennzeichnet, dass der nichtwässrige Elektrolyt ein Thiophen der allgemeinen Formel (I) mit einem Anteil von 0,01 bis 10 Vol.-%, besonders bevorzugt mit einem Anteil von 1 bis 7 Vol.-%, insbesondere bevorzugt mit einem  
15 Anteil von 2 bis 5 Vol.-%, enthält.

Bevorzugt besteht die Anode der erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Lithium-Batterie im Wesentlichen aus

20

- metallischem Lithium oder
- Legierungen enthaltend metallisches Lithium oder
- kohlenstoffartigen gegebenenfalls graphitischen und nicht-graphitischen Materialien oder
- kohlenstoffbasierten Materialien, welche neben Kohlenstoff weitere nichtmetallische Komponenten enthalten oder
- ternären Verbindungen von Bor, Kohlenstoff und Stickstoff oder

25

30

- Oxiden oder Sulfiden von Haupt- und Nebengruppenelementen

Legierungen enthaltend metallisches Lithium können im Rahmen der Erfindung Legierungen von Lithium mit mindestens einem Element ausgewählt aus der Gruppe 5 Al, Sn, Mg, Bi, Pb, Sb, In, Mn oder Cd sein, unter kohlenstoffartigen gegebenenfalls graphitischen und nicht-graphitischen Materialien sind beispielsweise Materialien wie Koks, pyrolytischer Kohlenstoff, natürlicher Grafit, künstlicher Grafit, "mesocarbon microbeads", "graphitized mesophase spherules", gasphasengewachsener Kohlenstoff, Glaskohlenstoff, Kohlenstofffasern, z.B. aus Polyacrylnitril, Pech, Zellulose oder gasphasengewachsenem Kohlentstoff, amorpher Kohlenstoff, "organic matter baked carbon", Kohlenstoffnanoröhren, carbon black (Ruß), kalzinerter Pech, kalzinerter Koks sowie kalzinierte synthetische oder natürliche Polymere zu verstehen. Kohlenstoffbasierte Materialien enthaltend weitere nichtmetallische Komponenten, können im Rahmen der Erfindung neben Kohlenstoff beispielsweise weitere nichtmetallische Komponenten ausgewählt aus O, B, P, N, S, SiC, B<sub>4</sub>C zu einem Anteil von bis zu 10 Gewichtsprozent enthalten, als ternäre Verbindung von Bor, Kohlenstoff und Stickstoff sei beispielhaft BC<sub>2</sub>N genannt.

Bevorzugt besteht die Kathode der erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Lithium-Batterie im Wesentlichen aus einem oder mehreren Übergangsmetallchalkogeniden oder einem oder mehreren Mischoxiden von Lithium und einem oder mehreren Übergangs- und/oder Hauptgruppenmetallen.

Beispielhaft für Kathodenmaterialien seien im Rahmen der Erfindung 25 Übergangsmetallchalkogenide wie TiS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, Co<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO<sub>2</sub>, CoO<sub>2</sub>, Mischoxide wie LiMnO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiCoO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, LiNi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, LiMn<sub>2-a</sub>X<sup>1-a</sup>O<sub>4</sub>, LiMn<sub>2-a-b</sub>X<sup>1-a</sup>Y<sup>1-b</sup>O<sub>4</sub>, LiNi<sub>1-c-d</sub>X<sup>2-c</sup>Y<sup>2-d</sup>O<sub>2</sub> oder Li<sub>e</sub>Co<sub>f</sub>V<sub>1-f</sub>O<sub>g</sub> genannt,

wobei

30 x für eine Zahl zwischen 0 und 1 steht,

$X^1, Y^1$  gleich oder verschieden sein können und ausgewählt sind aus Na, Zr, Cu, Zn, Al, Ni, Co, Mg, Ti, Fe, Cr, V, Nb und Ta,

- 5      a, b     für eine Zahl zwischen 0 und 2 stehen mit der Maßgabe, dass die Summe aus a und b eine Zahl zwischen 0 und 2 ist,

$X^2, Y^2$  gleich oder verschieden sein können und ausgewählt sind aus Al, Mn, Co, Mg, Ti, Fe, Cu, Ag, Ga, In, Sn, Cr, V, Nb und Ta,

10

- c, d    für eine Zahl zwischen 0 und 1 stehen mit der Maßgabe, dass die Summe aus c und d eine Zahl zwischen 0 und 1 ist,

- e       für eine Zahl von 0 bis 1,2 steht,

15

- f       für eine Zahl von 0,9 bis 0,98 steht und

- g       für eine Zahl von 2 bis 2,3 steht.

20

Besonders bevorzugte Mischoxide als Kathodenmaterialien sind im Rahmen der Erfindung  $LiNi_{1-x}Co_xO_2$ ,  $LiNi_{1-x-y}Co_xAl_yO_2$  oder  $LiNi_{1-x-z}Co_xMn_zO_2$ ,

wobei

- 25      x       für eine Zahl von 0,05 bis 0,5 steht,

- y       für eine Zahl von 0 bis 0,3 steht und

- z       für eine Zahl von 0 bis 0,5 steht,

30

oder Mischungen von diesen untereinander oder Mischungen von diesen mit anderen Mischoxiden von Lithium mit Übergangs- und/oder Hauptgruppenmetallen.

5 Bevorzugt ist der Separator der erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Lithium-Batterie eine poröse Polymermembran oder poröses Glas, wobei porös in diesem Zusammenhang im Sinne von permeabel zu verstehen ist.

10 Dabei kann es sich einen Separator handeln, welcher eine sogenannte „shut-down“-Funktionalität, d.h. einen Schutz vor Überhitzung besitzt. Beim Überschreiten einer bestimmten Temperatur, der sogenannten „shut-down“-Temperatur, bricht der Separator beispielsweise durch Schmelzen in seiner mikroporösen Struktur zusammen, die Permeabilität geht verloren und der innere Widerstand der Batterie steigt an. So wird eine Überhitzung der Batterie sowie daraus resultierende negative Folgen irreversibel vermieden.

15 Beispiele für poröse Polymermembranen, welche als Separatoren in den erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Lithium-Batterien eingesetzt werden können, sind Polyolefine wie Polypropylen oder Polyethylen; beispielhaft für Separatoren aus porösem Glas sei die Verwendung von Glaswolle genannt.

20 Der nichtwässrige Elektrolyt der erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Lithium-Batterie enthält bevorzugt ein oder mehrere Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe der Ester der Kohlensäure, Ester oder Nitrile von Carbonsäuren, Lactone, Ether, Alkane oder perfluorierten Alkane und ein oder mehrere Leitsalz(e) 25 ausgewählt aus LiBF<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiClO<sub>4</sub>, Lithiumsalzen perfluorierter Carbonsäuren sowie perfluorierter Alkyl- oder Arylsulfonsäuren, Lithium-bisfluoralkylsulfonylimiden, Lithium-trisfluoralkylsulfonylmethiden, Lithium-fluoralkylphosphaten, Lithium-bis(oxalato)boraten, Lithium-bis((salicylato)boraten) oder diese gegebenenfalls eingebettet in eine polymere Gelmatrix.

30

Besonders bevorzugt enthält der nichtwässrige Elektrolyt als Lösungsmittel Ethylenkarbonat, Propylenkarbonat, Diethylenkarbonat, Dimethylkarbonat, Ethyl-Methylkarbonat oder Vinylenkarbonat oder Mischungen aus wenigstens zwei dieser Kohlensäureester.

5

Bevorzugte Leitsalze sind neben  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$  und  $\text{LiClO}_4$  beispielsweise perfluorierte Carbon- oder Sulfonsäuren wie  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{Li}$  und  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ , Lithium-fluoralkylphosphate wie  $\text{Li}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$  Lithium-bisfluoralkylsulfonylimide wie  $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_n\text{H}_{2n+1-p}\text{F}_p)(\text{SO}_2\text{C}_n\text{H}_{2n+1-q}\text{F}_q)]$ , Lithium-trisfluoralkylsulfonylmethide wie  $\text{Li}[\text{C}(\text{SO}_2\text{C}_n\text{H}_{2n+1-p}\text{F}_p)(\text{SO}_2\text{C}_n\text{H}_{2n+1-q}\text{F}_q)(\text{SO}_2\text{C}_n\text{H}_{2n+1-r}\text{F}_r)]$ ,

10

worin

n            in den einzelnen Resten unabhängig voneinander für ganze Zahlen von  
15            1 bis 4 steht und

p, q und r    unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 1 bis 9 stehen, mit der  
Maßgabe, dass p, q und r jeweils maximal  $2n + 1$  sein können.

20

Bevorzugt Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine wiederaufladbare Lithium-Batterie mit einer für den bestimmungsgemäßen Gebrauch maximal zulässigen Zellspannung von 4 V oder größer.

25

Oberhalb dieser für den bestimmungsgemäßen Gebrauch maximal zulässigen Zellspannung, im Folgenden auch als zulässige Zellspannung bezeichnet, setzt vorteilhafterweise erst der irreversible Schutz vor Überladung ein. Bevorzugt bei Spannungen von 4,7 V oder größer, besonders bevorzugt bei 4,85 V oder größer, insbesondere bevorzugt bei 4,9 V oder größer reagieren die Thiophene der allgemeinen Formel (I) mit dem überladenen Kathodenmaterial der erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Lithium-Batterie, wodurch ein weiterer Anstieg der Spannung deutlich abgebremst wird. Dadurch ist ein ausreichender Abstand von der

30

zulässigen Zellspannung gewahrt, so dass die Batterie tatsächlich erst bei eindeutiger Überladung unbrauchbar wird und nicht, wie in bereits bekannten Systemen bereits bei Spannungen, die nur wenig über der zulässigen Zellspannung liegen, irreversibel Schaden nimmt oder sogar völlig unbrauchbar wird.

5

Überraschend wurde darüber hinaus gefunden, dass die Reversibilität des Lade-/Entladevorgangs im ersten Zyklus durch den Zusatz der Thiophene nicht wesentlich beeinträchtigt wird.

10

Es wird angenommen, dass die Additive in den erfindungsgemäßen wieder-aufladbaren Lithium-Batterien ihre Wirkung, die Batterie vor Überladung und deren Folgen zu schützen, nicht durch Polymerisation entfalten, sondern ab einer bestimmten, im vorangehenden Abschnitt näher quantifizierten Spannung in sonstiger Weise irreversibel chemisch reagieren, bevorzugt oxidiert werden. Dies bietet den Vorteil, dass diese chemische Reaktion, bevorzugt Oxidation, nicht ungewollt bei erhöhter Temperatur ausgelöst werden kann. Daraus resultierend können die erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Lithium-Batterien ohne Schwierigkeiten auch höheren Temperaturen standhalten und bei diesen eingesetzt werden. Ein Schutz vor Überhitzung kann unabhängig davon gezielt durch die vorangehend bereits erläuterte „shut-down“-Funktionalität des Separators gewährleistet werden.

15

Die vorangehend beschriebene Annahme dient der Erläuterung der Erfindung und ist nicht als Beschränkung des Erfindungsgedanken aufzufassen.

20

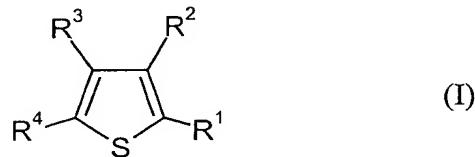
Die vorliegende Erfindung ist insofern überraschend, als dass das Oxidationspotential beispielsweise des 3-Cyanothiophens, welches eines der besonders bevorzugten Thiophene der allgemeinen Formel (I) darstellt, in der Literatur mit 5,75 V angegeben wird. Gemessen wurde dabei in Acetonitril an Platin gegen eine gesättigte Kalomelelektrode (2,46 V), entsprechend 5,75 V gegen eine Lithium-Elektrode (A.F. Diaz and J. Bargon, "Electrochemical synthesis of conducting polymers", Handbook of Conducting polymers, Vol. 1; Ed. T.A. Skotheim; Marcel Dekker, New York and

Basel 1986, pp.81-115). Überraschend zeigte sich aber, dass in den erfindungsgemäßen wiederaufladbaren Lithium-Batterien eine Oxidation bereits im gewünschten Spannungsbereich von 4,7 V oder größer, besonders bevorzugt bei 4,85 V oder größer, insbesondere bevorzugt bei 4,9 V oder größer einsetzt und so die Batterie vor  
5 Überladung schützt.

Daher eignen sich die Thiophene der allgemeinen Formel (I) überraschend als Elektrolytadditive zum Schutz vor Überladung in wiederaufladbaren Lithium-Batterien.

10

Weiterhin Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Verwendung von Thiophenen der allgemeinen Formel (I),



15

wobei

R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> die oben genannte Bedeutung haben,

20

als Additiv zu nichtwässrigen Elektrolyten zum Schutz wiederaufladbarer Lithium-Batterien mit einer für den bestimmungsgemäßen Gebrauch maximal zulässigen Zellspannung, bevorzugt solchen mit einer für den bestimmungsgemäßen Gebrauch maximal zulässigen Zellspannung von 4 V oder größer, vor Überladung.

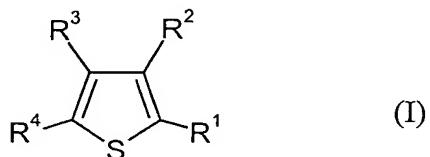
25

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Verhinderung des Überladens von wiederaufladbaren Lithium-Batterien mit einer für den bestimmungsgemäßen Gebrauch maximal zulässigen Zellspannung enthaltend

- eine Anode im Wesentlichen bestehend aus einem Material, welches in der Lage ist Lithium-Ionen einzubauen und wieder abzugeben,
- eine Kathode im Wesentlichen bestehend aus einem Material, welches in der Lage ist Lithium-Ionen abzugeben und wieder einzubauen
- einem Separator
- einen nichtwässrigen Elektrolyten im Wesentlichen enthaltend ein oder mehrere Lösungsmittel sowie ein oder mehrere Leitsalze gegebenenfalls eingebettet in eine polymere Gelmatrix,

dadurch gekennzeichnet, dass man dem nichtwässrigen Elektrolyten ein Thiophen der allgemeinen Formel (I) zusetzt,

15



wobei

20  $R^1$  bis  $R^4$  die oben genannte Bedeutung haben,

welches bei einer Spannung, die größer ist als die zum bestimmungsgemäßen Gebrauch maximal zulässige Zellspannung der Batterie, chemisch reagiert, wodurch einer Überladung der Batterie entgegen gewirkt wird.

25

Es wird angenommen, dass die chemische Reaktion, welche die Thiophene der allgemeinen Formel (I) bei vorgenannter Spannung eingehen, bevorzugt eine Oxidation ist.

Bevorzugt handelt es sich um ein Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass das Thiophen der allgemeinen Formel (I) dem Elektrolyten mit einem Anteil von 0,01 bis 5 10 Vol.-%, bevorzugt mit einem Anteil von 1 bis 7 Vol.-%, besonders bevorzugt mit einem Anteil von 2 bis 5 Vol.-%, zugesetzt wird.

Weiterhin bevorzugt wird dieses Verfahren zur Verhinderung des Überladens von wiederaufladbaren Lithium-Batterien mit einer für den bestimmungsgemäßen Gebrauch maximal zulässigen Zellspannung von 4 V oder größer eingesetzt.

10

Weiterhin bevorzugt ist dies ein Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass die Spannung, bei der das Thiophen der allgemeinen Formel (I) chemisch reagiert, 4,7 V oder größer, besonders bevorzugt 4,85 V oder größer, insbesondere bevorzugt 4,9 V oder größer, ist. Die Werte der vorangehend und im Folgenden angegebenen 15 Spannungen beziehen sich auf das Potential der reversiblen Lithium-Elektrode in 1 molarer Lösung von Li-Ionen.

20

Durch die chemische Reaktion steigt der Innenwiderstand der Batterie bei Erreichen dieser Spannung so stark an, dass ein weiterer deutlicher Spannungsanstieg und somit auch ein weiteres Laden der Batterie nicht möglich ist. Die erfindungsgemäße Lithium-Batterie wird so wirksam vor Überladung, die beispielweise resultierend aus eingangs beschriebenen Gründen in einem Durchgehen der Batterie und Feuer enden kann, geschützt.

Beispiele

Eine batterieähnliche Zelle, bestehend aus einem T-förmigen 0.5"-Rohrverbinder aus PTFE (Polytetrafluorethylen-Polytetrafluorethenether-Copolymer), dessen drei  
5 Enden ein Gewinde tragen ("Gehäuse"), mit 3 Verschraubungen und Dichtringen aus PTFE, einer Lithium-Anode auf Stahl, einem Lithium-Nickel-Cobalt-Oxid-Kathodenfilm auf Stahl, einem Separator aus Glaswolle, und einem nichtwässrigen Elektrolyten wird wie folgt in einer Argon-Glovebox hergestellt:

- 10 Eine Lithium-Anode auf Stahl erhält man, indem man mit der Stirnfläche eines Stahlzylinders, dessen Mantelfläche mit einer inerten Folie (aus Polypropylen) umwickelt ist, und der genau in die Öffnungen des T-förmigen Rohres passt, aus einer 0,38 mm dicken Lithiumfolie herausdrückt. Einen Kathodenfilm erhält man, indem man 85 Gew.-% Lithium-Nickel-Cobalt-Oxid  $[LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2]$  mit 10 Gew.-% Super Carbon Black<sup>®</sup> und 5 Gew.-% Hostaflon<sup>®</sup>-Pulver im Mörser mischt und auf einer Drei-Walzenmühle zu einem selbsttragenden Film von ca. 15 100  $\mu m$  Dicke auswalzt. Aus diesem Film wird eine ca. 20 mg Aktivmasse enthaltende Kathode von 12 mm Durchmesser ausgestanzt.
- 20 Es wird eine kommerziell verfügbarer Elektrolyt (Merck LP 71) verwendet, der aus einer 1 M Lösung von Lithium-Hexafluorophosphat in einer 1:1:1 Mischung aus Ethylencarbonat, Diethylcarbonat und Dimethylcarbonat besteht. Diesem Elektrolyt wird der Elektrolytzusatz (Thiophen der allgemeinen Formel (I)) in einer im Folgenden jeweils angegebenen Menge hinzugefügt.
- 25 Die Zelle wird montiert, indem ein Stahlzylinder, dessen Mantelfläche mit inerter Folie umwickelt ist, in eine Öffnung des Gehäuses geschoben und mit einer Verschraubung und einem Dichtring arretiert wird. Dann wird der Kathodenfilm eingelegt und mit einem Separator aus Glaswolle bedeckt. Dann wird durch die gegenüberliegende Öffnung des Gehäuses der Stahlzylinder mit der Lithium-Anode eingeführt und bis zum Separator hineingeschoben. Anschließend wird ca. 1 ml  
30

Elektrolyt mit Elektrolytzusatz eingefüllt und durch kräftiges Pressen der beiden Stahlzylinder aufeinander der Separator gasfrei gemacht und ein inniger Kontakt zwischen Anode, Separator und Kathode hergestellt. In dieser Position wird der Anoden-Stahlzylinder fest verschraubt. Die dritte Öffnung wird mit einem weiteren Stahlzylinder so verschlossen, dass im überstehenden Elektrolyten keine Gasblasen zurückbleiben.

Zur Bestimmung der Spannung, bei der der Elektrolytzusatz reagiert und seine überladungsverhindernde Wirkung entfaltet, verfährt man wie folgt:

10

Die oben beschriebenen Zellen werden galvanostatisch (mit konstantem Strom) mit 0,4 C bis 4,3 V aufgeladen und anschließend bei 4,3 V bis 0,04 C potentiostatisch (mit konstanter Spannung) nachgeladen. Dann wird die Zelle galvanostatisch mit einer Laderate von 1 C überladen und der Verlauf der Zellspannung aufgezeichnet.

15

Zur Bestimmung der Reversibilität des ersten Zyklus wird die Zelle mit C/15 bis 4,3 V geladen und jeweils bis 3,0 V entladen. Das Verhältnis von spezifischer Entladekapazität zu spezifischer Ladekapazität kennzeichnet die Reversibilität des ersten Zyklus.

20

Die Angabe  $x$  C ist eine Stromangabe, die sich auf die spezifische Lade- bzw. Entladekapazität bezieht, d.h. unabhängig von der aktuellen Masse der Elektroden ist.  $1/x$  ist dabei die Zeitdauer, die der Strom aufgebracht werden muss um die maximale Ladekapazität der Zelle (bei der gewählten Endspannung) zu erreichen.

25

C/15 bedeutet demnach, dass ein Strom aufgebracht wird, der die Elektrode in 15 Stunden bis zur gewünschten Spannung auflädt. Ein Strom von 0,04 C heißt, dass es mit diesem 25 Stunden dauert bis die maximale Ladekapazität bei vorgegebener Spannung erreicht ist.

**Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel):**

Im folgenden Vergleichsbeispiel 1 enthält der Elektrolyt keinen Elektrolytzusatz.

- 5 Es wurden 3 Zellen wie oben beschrieben hergestellt, auf 4,3 V aufgeladen und bei 4,3 V bis 0,04 C potentiostatisch nachgeladen. Dann wurde galvanostatisch mit 1 C weiter geladen. Die Zellspannung steigt innerhalb von 12 min steil bis 5,3 V an (vgl. Kurve 1 in Fig.1).
- 10 Es wurden 3 weitere Zellen wie oben beschrieben hergestellt, und mit C/15 auf 4,3 V aufgeladen, bei 4,3 V bis 0,04 C potentiostatisch nachgeladen und mit C/15 wieder entladen. Die Reversibilität beträgt im ersten Zyklus 95,0 %.

**Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel):**

- 15 Im folgenden Vergleichsbeispiel 2 enthält der Elektrolyt 2 Vol.-% 3-Chlor-Thiophen. Es wurden 3 Zellen wie oben beschrieben hergestellt, auf 4,3 V aufgeladen und bei 4,3 V bis 0,04 C potentiostatisch nachgeladen. Dann wurde galvanostatisch mit 1 C weiter geladen. Die Zellspannung steigt steil bis auf 4,55 V an. Dann flacht die Kurve ab, es tritt ein kleines Maximum auf, danach steigt die Zellspannung langsam wieder an (vgl. Kurve 2 in Fig.1).
- 20 Es wurden 3 weitere Zellen wie oben beschrieben hergestellt, und mit C/15 auf 4,3 V aufgeladen, bei 4,3 V bis 0,04 C potentiostatisch nachgeladen und mit C/15 wieder entladen. Die Reversibilität beträgt im ersten Zyklus 93,5%.

**Beispiel 3 (erfindungsgemäß):**

Im folgenden erfindungsgemäßen Beispiel 3 enthält der Elektrolyt 5 Vol.-% Thiophen-3-Carbonitril.

5

Es wurden 3 Zellen wie oben beschrieben hergestellt, auf 4,3 V aufgeladen und bei 4,3 V bis 0,04 C potentiostatisch nachgeladen. Dann wurde galvanostatisch mit 1 C weiter geladen. Die Zellspannung steigt auf 4,95 V an und verbleibt auf diesem Niveau (vgl. Kurve 3 in Fig.1).

10

Es wurden 3 weitere Zellen wie oben beschrieben hergestellt, und mit C/15 auf 4,3 V aufgeladen, bei 4,3 V bis 0,04 C potentiostatisch nachgeladen und mit C/15 wieder entladen. Die Reversibilität beträgt im ersten Zyklus 92,7 %.

15

**Beispiel 4 (erfindungsgemäß):**

Im folgenden erfindungsgemäßen Beispiel 4 enthält der Elektrolyt 2 Vol.-% Thiophen-2-Carbonitril.

20

Es wurden 3 Zellen wie oben beschrieben hergestellt, auf 4,3 V aufgeladen und bei 4,3 V bis 0,04 C potentiostatisch nachgeladen. Dann wurde galvanostatisch mit 1 C weiter geladen. Die Zellspannung steigt steil auf 5,15 V an. Dann flacht die Kurve ab, es tritt ein kleines Maximum auf, danach steigt die Zellspannung nur langsam wieder an (vgl. Kurve 4 in Fig.1).

25

Es wurden 3 weitere Zellen wie oben beschrieben hergestellt, und mit C/15 auf 4,3 V aufgeladen, bei 4,3 V bis 0,04 C potentiostatisch nachgeladen und mit C/15 wieder entladen. Die Reversibilität beträgt im ersten Zyklus 88,7 %.

**Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel):**

Im folgenden Vergleichsbeispiel 5 enthält der Elektrolyt 5 Vol.-% Thiophen-3-Acetonitril (US-A 6 074 777).

5

Es wurden 3 Zellen wie oben beschrieben hergestellt, auf 4,3 V aufgeladen und bei 4,3 V bis 0,04 C potentiostatisch nachgeladen. Dann wurde galvanostatisch mit 1 C weiter geladen. Die Zellspannung steigt innerhalb von 8 min steil bis 5,3 V an (vgl. Kurve 5 in Fig.1).

10

Es wurden 3 weitere Zellen wie oben beschrieben hergestellt, und mit C/15 auf 4,3 V aufgeladen, bei 4,3 V bis 0,04 C potentiostatisch nachgeladen und mit C/15 wieder entladen. Die Reversibilität beträgt im ersten Zyklus 94,0 %.

15

Fig.1 zeigt einen Vergleich des Verlauf der Zellspannung U nach dem Laden bis 4,3 V bei weiterem Laden mit 1C. In der Figur ist die Zellspannung U in V (Volt) gegen die Zeit t in s (Sekunden) aufgetragen. Die Kurven 1 bis 5 entsprechen jeweils dem Verlauf der Zellspannung bei Zellen mit Zusätzen gemäß den Beispielen 1 bis 5:

20

- Kurve 1: ohne Zusatz (Beispiel 1)
- Kurve 2: 2 Vol.-% 3-Chlor-Thiophen (Beispiel 2)
- Kurve 3: 5 Vol.-% Thiophen-3-Carbonitril (Beispiel 3)
- Kurve 4: 2 Vol.-% Thiophen-2-Carbonitril (Beispiel 4)
- Kurve 5: 5 Vol.-% Thiophen-3-Actetonitril (Beispiel 5)

25

Patentansprüche

1. Wiederaufladbare Lithium-Batterie mit einer für den bestimmungsgemäßen Gebrauch maximal zulässigen Zellspannung enthaltend

5

• eine Anode im Wesentlichen bestehend aus einem Material, welches in der Lage ist Lithium-Ionen einzubauen und wieder abzugeben,

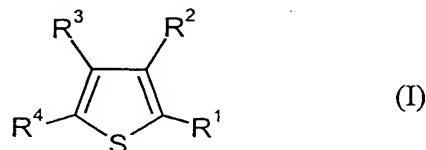
10 • eine Kathode im Wesentlichen bestehend aus einem Material, welches in der Lage ist Lithium-Ionen abzugeben und wieder einzubauen

• einen Separator

15 • einen nichtwässrigen Elektrolyten im Wesentlichen enthaltend ein oder mehrere Lösungsmittel sowie ein oder mehrere Leitsalze gegebenenfalls eingebettet in eine polymere Gelmatrix,

dadurch gekennzeichnet, dass der nichtwässrige Elektrolyt zusätzlich ein Thiophen der allgemeinen Formel (I) enthält,

20



wobei

25  $R^1$  bis  $R^4$  unabhängig voneinander für H, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Halogenalkoxy, Halogen oder Pseudohalogen stehen mit der Maßgabe, dass wenigstens einer der Reste  $R^1$  bis  $R^4$  für CN steht.

2. Wiederaufladbare Lithium-Batterie gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> unabhängig voneinander für H, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Fluoralkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Fluoralkoxy, F, Cl oder CN stehen mit der Maßgabe, dass wenigstens einer der Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> für CN steht.

5

3. Wiederaufladbare Lithium-Batterie gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> unabhängig voneinander für H stehen mit der Maßgabe, dass wenigstens einer der Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> für CN steht.

10

4. Wiederaufladbare Lithium-Batterie gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der nichtwässrige Elektrolyt ein Thiophen der allgemeinen Formel (I) mit einem Anteil von 0,01 bis 10 Vol.-% enthält.

15

5. Wiederaufladbare Lithium-Batterie gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der nichtwässrige Elektrolyt ein Thiophen der allgemeinen Formel (I) mit einem Anteil von 2 bis 5 Vol.-% enthält.

20

6. Wiederaufladbare Lithium-Batterie gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Anode im Wesentlichen aus

- metallischem Lithium oder

25

- Legierungen enthaltend metallisches Lithium oder
- kohlenstoffartigen gegebenenfalls graphitischen und nicht-graphitischen Materialien oder

30

- kohlenstoffbasierten Materialien, welche neben Kohlenstoff weitere nichtmetallische Komponenten enthalten, oder
  - ternären Verbindungen von Bor, Kohlenstoff und Stickstoff oder
  - Oxiden oder Sulfiden von Haupt- und Nebengruppenelementen
- 5 besteht.

10 7. Wiederaufladbare Lithium-Batterie gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Kathode im Wesentlichen aus einem oder mehreren Übergangsmetallchalkogeniden oder einem oder mehreren Mischoxiden von Lithium und einem oder mehreren Übergangs- und/oder Hauptgruppenmetallen besteht.

15 8. Wiederaufladbare Lithium-Batterie gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Kathode im Wesentlichen aus  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$  oder  $\text{LiNi}_{1-x-z}\text{Co}_x\text{Mn}_z\text{O}_2$ ,

20 wobei

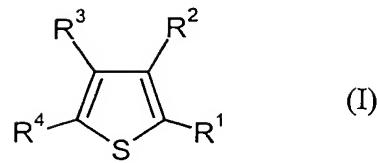
x für eine Zahl von 0,05 bis 0,5 steht,

y für eine Zahl von 0 bis 0,3 steht und

25 z für eine Zahl von 0 bis 0,5 steht,

oder aus Mischungen von diesen untereinander oder Mischungen von diesen mit anderen Mischoxiden von Lithium mit Übergangs- und/oder Hauptgruppenmetallen besteht.

9. Wiederaufladbare Lithium-Batterie gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Separator eine poröse Polymembran oder poröses Glas ist.
- 5 10. Wiederaufladbare Lithium-Batterie gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der nichtwässrige Elektrolyt ein oder mehrere Lösungsmittel ausgewählt aus der Gruppe der Ester der Kohlensäure, Ester oder Nitrile von Carbonsäuren, Lactone, Ether, Alkane oder perfluorierten Alkane und ein oder mehrere Leitsalz(e) ausgewählt aus LiBF<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiClO<sub>4</sub>, Lithiumsalzen perfluorierter Carbonsäuren sowie perfluorierter Alkyl- oder Arylsulfonsäuren, Lithium-bis-fluoralkylsulfonylimiden, Lithium-trisfluoralkylsulfonylmethiden, Lithium-fluoralkylphosphaten, Lithium-bis(oxalato)boraten, Lithium-bis((salicylato)boraten) oder diese gegebenenfalls eingebettet in eine polymere Gelmatrix enthält.
- 15
11. Wiederaufladbare Lithium-Batterie gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der nichtwässrige Elektrolyt als Lösungsmittel Ethylenkarbonat, Propylencarbonat, Diethylcarbonat, Dimethylcarbonat, Ethyl-Methylcarbonat oder Vinylencarbonat oder Mischungen aus wenigstens zwei dieser Kohlensäureester enthält.
- 20
12. Wiederaufladbare Lithium-Batterie gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die für den bestimmungsgemäßen Gebrauch maximal zulässige Zellspannung 4 V oder größer ist.
- 25
13. Verwendung von Thiophenen der allgemeinen Formel (I),



wobei R<sup>1</sup> bis R<sup>4</sup> die in wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3 genannte Bedeutung haben,

5

als Additiv zu nichtwässrigen Elektrolyten zum Schutz wiederaufladbarer Lithium-Batterien mit einer für den bestimmungsgemäßen Gebrauch maximal zulässigen Zellspannung vor Überladung.

10        14. Verwendung von Thiophenen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 13 in wiederaufladbaren Lithium-Batterien mit einer für den bestimmungsgemäßen Gebrauch maximal zulässigen Zellspannung von 4 V oder größer.

15        15. Verfahren zur Verhinderung des Überladens von wiederaufladbaren Lithium-Batterien mit einer für den bestimmungsgemäßen Gebrauch maximal zulässigen Zellspannung enthaltend

- eine Anode im Wesentlichen bestehend aus einem Material, welches in der Lage ist Lithium-Ionen einzubauen und wieder abzugeben,

20

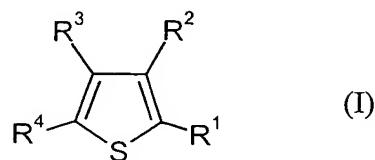
- eine Kathode im Wesentlichen bestehend aus einem Material, welches in der Lage ist Lithium-Ionen abzugeben und wieder einzubauen

- einem Separator

25

- einen nichtwässrigen Elektrolyten im Wesentlichen enthaltend ein oder mehrere Lösungsmittel sowie ein oder mehrere Leitsalze gegebenenfalls eingebettet in eine polymere Gelmatrix,

dadurch gekennzeichnet, dass man dem nichtwässrigen Elektrolyten ein Thiophen der allgemeinen Formel (I) zusetzt,



5

wobei

$\text{R}^1$  bis  $\text{R}^4$  die in wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3 genannte  
10 Bedeutung haben,

welches bei einer Spannung, die größer ist als die zum bestimmungsgemäßen Gebrauch maximal zulässigen Zellspannung der Batterie, chemisch reagiert, wodurch einer Überladung der Batterie entgegen gewirkt wird.

15

16. Verfahren gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Thiophen der allgemeinen Formel (I) dem Elektrolyten mit einem Anteil von 0,01 bis 10 Vol.-% zugesetzt wird.

20

17. Verfahren gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Thiophen der allgemeinen Formel (I) dem Elektrolyten mit einem Anteil von 2 bis 5 Vol-% zugesetzt wird.

25

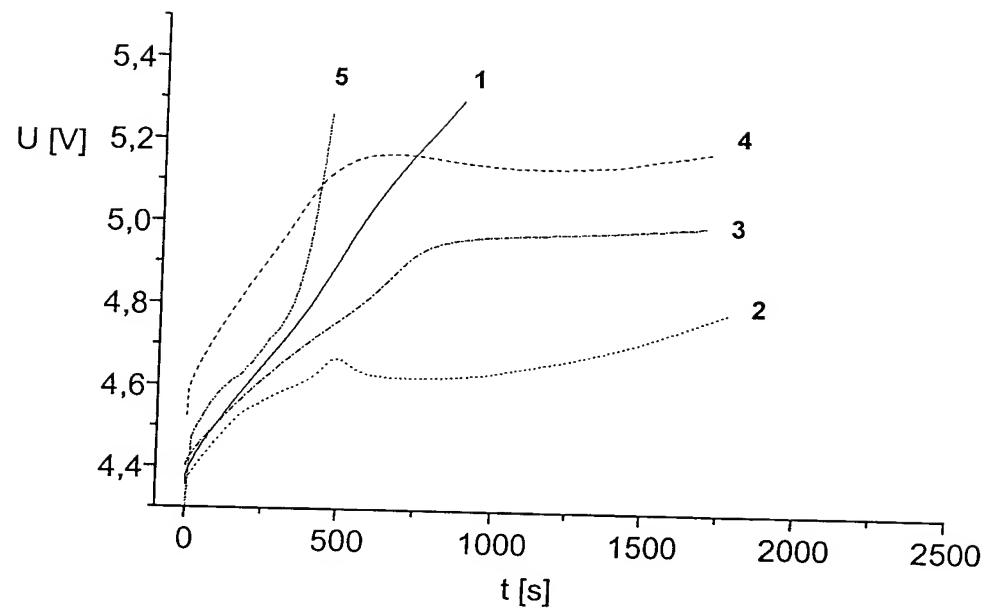
18. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die zum bestimmungsgemäßen Gebrauch maximal zulässige Zellspannung der Batterie 4 V oder größer ist.

19. Verfahren gemäß wenigstens einem der Ansprüche 15 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Spannung, bei der das Thiophen der allgemeinen Formel (I) chemisch reagiert, 4,7 V oder größer ist.

**Überladeschutz nichtwässriger wiederaufladbarer Lithium-Batterien durch cyano-substituierte Thiophene als Elektrolytadditive**

**Z u s a m m e n f a s s u n g**

Die Erfindung betrifft die Verwendung cyanosubstituierter Thiophene als Elektrolytadditive zum Schutz nichtwässriger, wiederaufladbarer Lithium-Batterien vor Überladung sowie Lithium-Batterien enthaltend diese Additive.



**Fig.1**